第29卷　第8期
2015年8月

材　料　研　究　学　报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH

Vol. 29 No. 8
August 2015

碳纳米管含量对碳纳米管-纤维素复合材料电磁屏蔽性能的影响*

庞志鹏[1]　孙晓刚[1,2]　程晓圆[1]　吴小勇[1]　付　琦[1]

1. 南昌大学机电工程学院　南昌　330031

2. 南昌大学(宜春)锂电及新能源汽车研究院　南昌　330031

摘 要 以石墨化处理的碳纳米管为导电填料、纤维素纤维为基体,用真空抽滤法制备碳纳米管-纤维素纤维复合材料,用扫描电子显微镜、四探针电阻仪、矢量网络分析仪等手段对其进行了表征,研究了碳纳米管含量对碳纳米管-纤维素复合材料电磁屏蔽性能的影响。结果表明,样品的形状和电阻可控,具有良好的柔韧性、导电性能和电磁屏蔽性能。碳纳米管吸附于纤维上,构成了良好的导电网络。在碳纳米管加载量由10%提高到71%的过程中,碳纳米管复合纸的电导率和屏蔽性能明显提高,电导率由9.92 S/m提高为216.3 S/m,在175 MHz−1600 MHz频段屏蔽效能由15dB提高为45dB。

关键词 复合材料, 碳纳米管, 电磁屏蔽, 柔性, 纤维素纤维, 导电纸

分类号 TB332　　　　文章编号　1005-3093(2015)08-0583-06

Effect of Carbon Nanotube Content on Electromagnetic Interference Shielding Performance of Carbon Nanotube-Cellulose Composite Materials

PANG Zhipeng[1]　SUN Xiaogang[1, 2**]　CHENG Xiaoyuan[1]　WU Xiaoyong[1]　FU Qi[1]

1. School of Mechantronics Engineering, Nanchang University, Nanchang, 330031, China

2. Institute of lithium Energy, Nanchang 330031, China

*Supported by Jiangxi Education Bureau Program No. KJLD13006 and Program of Jiangxi Scientific and Technological Bureau Nos.2012ZBBE50012 &20142BBE50071.

Manuscript received January 5, 2015; in revised form January 29, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: 13879159026, E-mail：xiaogangsun@163.com

ABSTRACT Composite sheets of carbon nanotubes-cellulose fibers were made by suction filtration method with cellulose fibers as matrix and graphitized CNTs as electroconductive agent. The products were characterized by scanning electron microscopy, shielding effectiveness, four-point probes, and while the effect of carbon nanotube content on the EMI shielding performance of the prepared composite sheets was investigated. The results show that the shape and conductivity is controllable for the composite sheets, which then exhibits good flexibility, electrical conductivity and EMI shielding effectiveness. CNTs were adsorbed on the cellulose fibers and formed a continuously interconnected conductive network. With the increasing amount of CNTs from 10% to 71%, the conductivity of the composite sheets increased from 9.92 S/m to 216.3S/m and correspondingly their EMI shielding effectiveness increased from 15dB to 45dB in the frequency range 175 MHz-1600 MHz.

KEY WORDS composite materials, CNTs, EMI shielding, flexible, cellulose fibers , conductive sheets

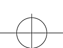
碳纳米管[1](CNT)具有优异的物理化学和机械性能[2-8],将其添加在复合材料中可使材料具有良好的电磁屏蔽性能[9-13]和吸波性能[14-17]。因为碳纳米管具有良好的导电能力,电磁波在碳纳米管表面产生巨大反射效应。同时,碳纳米管具有小尺寸效应,大比表面积,产生良好的电磁屏蔽效应。

导电复合纸是一种具有导电性能的“功能纸”,可应用于防静电包装材料、电磁屏蔽材料、新能源和电化学材料、面状发热材料、传感和制动材料等领域[18]。碳纳米管与纤维素纤维复合可制成碳纳米

* 江西省教育厅KJLD13006和江西省科技厅科研项目2012ZBBE50012&20142BBE50071资助。

2015年1月5日收到初稿;2015年1月29日收到修改稿。

本文联系人: 孙晓刚, 教授



管-纤维素复合纸[18-20], 具有良好的导电性和电磁屏蔽性能[21-23]。Robin 等[18]将单壁碳纳米管与纤维素复合制成导电纸, 其电导率达到3 S/m。Seok 等[19]研究了一种细菌纤维素复合碳纳米管导电纸, 当碳纳米管含量为9.6%时电阻率为14 S/m。Bunshi 等[21]提出了一种可大规模生产的纤维素-碳纳米管复合纸, 当碳纳米管质量分数为8.32%时在频率35GHz其屏蔽效能可以达到-40dB。导电纸还具有纸的柔韧性和吸附性, 形状、厚度可控, 拥有广阔的应用和发展空间。

多数碳纳米管复合纸的成型方法为“湿抄法”。“湿抄法”虽然操作简洁, 复合纸成形厚度较薄, 但是碳纳米管在抄滤过程中损失80%以上, 其含量难以确定, 难以保持实验一致性, 使重复性变差。本文用碳纳米管和纸纤维复合, 采用真空抽滤法对复合纸进行成形, 系统地研究碳纳米管含量对其屏蔽性能的影响, 并探索碳纳米管纸的屏蔽机理。

1 实验方法

1.1 碳纳米管-纤维素复合纸的制备

实验用原料: 碳纳米管、乙醇(C_2H_5OH, 纯度大于等于99.7%)、羧甲基纤维素、十二烷基硫酸钠(SDS)、蒸馏水、磷酸三丁酯以及原生针叶木浆。

将碳纳米管置于石墨坩埚, 放入石墨化炉内。石墨化炉抽取真空后通入高纯氩气保护, 缓慢升温至2800℃以上保温30 min, 停炉降温后得到石墨化处理后的碳纳米管。将石墨化处理过的碳纳米管研磨成细小的粉末, 放入球磨罐中以250 r/min转速在行星球磨机中球磨2 h, 制得结构均匀、高纯度的碳纳米管。将一定量SDS溶于一定量去离子水中, 用KQ-3200超声清洗器超声处理2 h后得到碳纳米管分散剂。将一定量碳纳米管经乙醇润湿后加入一定量分散剂, 用10080 r/min高速剪切分散3 h, 超声处理2 h, 如有气泡, 加入一定量磷酸三丁酯消除气泡, 得到碳纳米管分散液。

将一定量原生针叶木浆纤维初步打浆后, 加入一定量羧甲基纤维素, 用4000 r/min高速剪切分散3 h并沉淀6 h后滤掉上清液, 得到均匀的纸纤维悬浊液。将碳纳米管分散液加入纸纤维悬浊液中, 用4000 r/min高速剪切分散3h以使碳纳米管均匀的分散、吸附于纸纤维上, 制得导电纤维素纤维悬浊液。

用真空抽滤法滤掉悬浊液中的水, 导电纤维素纤维均匀的沉积在直径为14 mm的滤纸上, 形成了致密、光滑、均匀的纤维网, 将其在50℃干燥箱烘干12 h后轧制, 得到碳纳米管-纤维素纤维复合纸。

表1 碳纳米管纸制作方案

Table 1 Production programs of CNT paper

Sample	Mass of cellulose fibers (g)	Mass of CNTs (g)	Content of CNTs
1#	1	0.11	10%
2#	1	0.25	20%
3#	1	0.5	33%
4#	1	1	50%
5#	1	1.5	60%
6#	1	2	66%
7#	1	2.5	71%

以1 g原生针叶木浆纤维作为基体, 分别添加0.11 g、0.25 g、0.5 g、1 g、1.5 g、2 g、2.5 g碳纳米管, 制成碳纳米管质量分数为10%、20%、33%、50%、60%、66%、71%的碳纳米管-纤维素纤维复合纸1#~7#, 具体方案如表1所示。

1.2 材料的表征

用环境扫描电子显微镜FEI Quanta 200和高分辨率透射电子显微镜JEM-2100观察样品的形貌, 用AV3620型矢量网络分析仪测试电磁屏蔽效能, 用多功能数字式四探针测试仪St2258C表征材料表面电阻及电导率, 用多功能X-射线衍射仪XRD DI SYSTEM表征样品的相和相结构。

2 结果和讨论

2.1 碳纳米管微观结构表征

图1给出了碳纳米管的SEM和HRTEM图, 图1a表明本文使用的碳纳米管为直线型, 没有弯曲缠绕, 其分散性没有问题, 碳纳米管长径比大、管径光滑、细腻, 表现出良好的导电性能。由图1b可见石墨化前碳纳米管原子排列杂乱, 结晶度不高。图1c显示出经石墨化处理后碳纳米管原子排列规整、致密, 呈现出完美的石墨结构。

图2给出了碳纳米管石墨化前后XRD图谱, 可以看出, 碳纳米管的择优取向是(002)晶面, 在26°附近出现衍射峰, 石墨化后的碳纳米管晶面的衍射峰变强、变尖锐, 衍射峰的位置向角度大的方向偏移。这表明, 石墨化处理有效改善了碳纳米管的晶态结构, 表现出更加完美的石墨结构, 与HRTEM图表现一致。完美的碳纳米管电阻比有缺陷的碳纳米管的电阻小一个数量级或更多[24], 具有更加良好的导电性以及机械性能。

2.2 碳纳米管-纤维素纤维复合材料形貌

制备出的碳纳米管-纤维素纤维纸, 如图3所

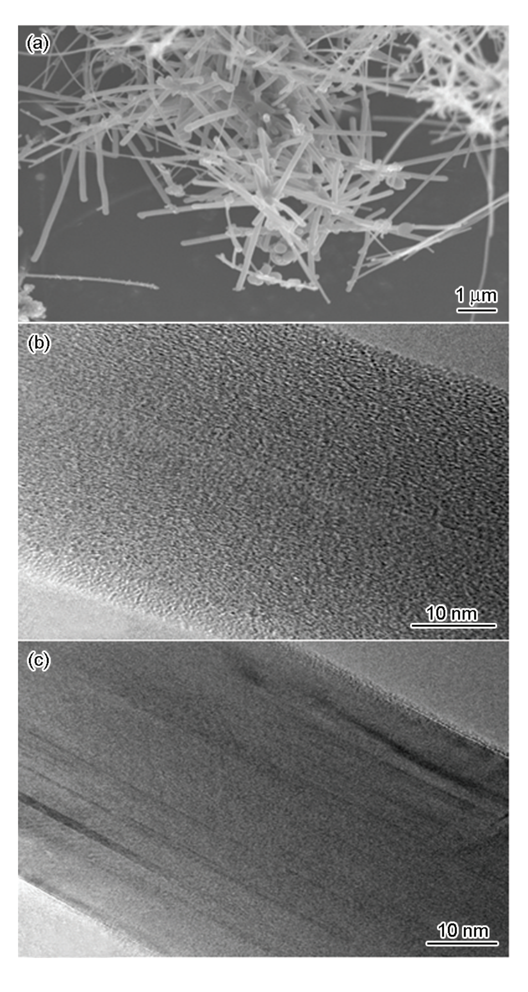


图1 碳纳米管的SEM图、未石墨化碳纳米管HRTEM图以及石墨化碳纳米管HRTEM图

Fig.1 SEM of CNTs (a), HRTEM of CNTs before graphitization (b) and HRTEM of CNTs after graphitization (c)

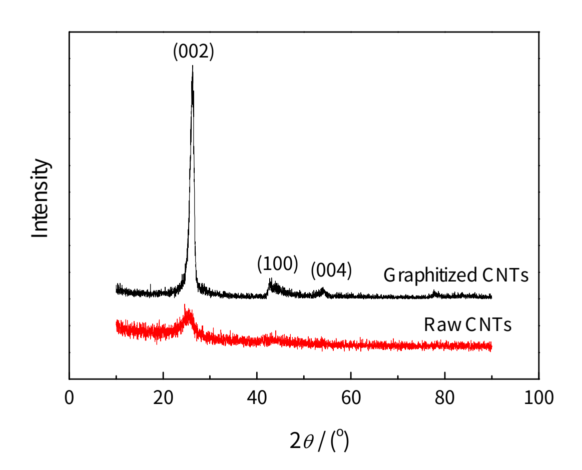


图2 碳纳米管石墨化前后XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of CNTs before and after graphitization

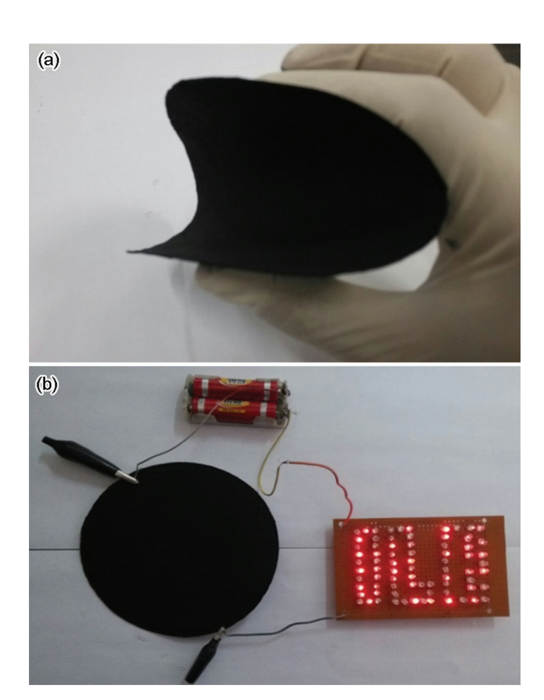


图3 碳纳米管纸可弯曲并可代替导线点亮LED灯

Fig.3 CNT paper under bending conditions (a) and CNT paper work as wires and light up the LED (b)

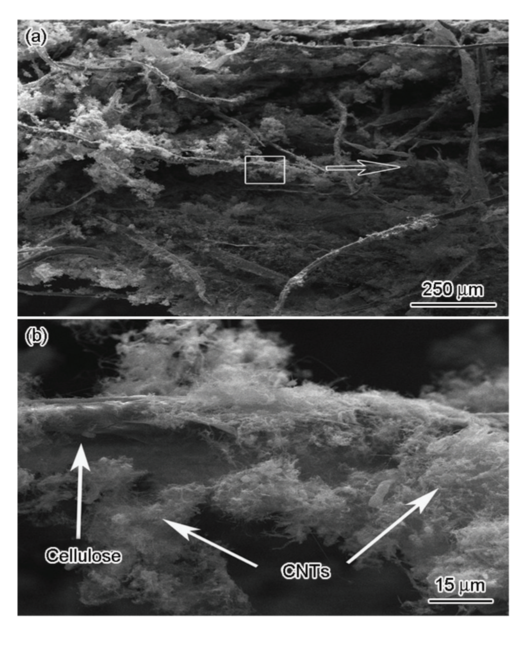
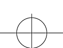


图4 不同倍率下碳纳米管-纤维素复合材料截面SEM图

Fig.4 SEM of the section of CNTs- cellulose composite materials different magnifications: (a) 200x , (b) 2500x

示。图4给出了碳纳米管与纤维素复合材料截面形貌图。从图4a可见纤维骨架搭建成为网络, 使复合材料构成致密的三维网状结构, 内部形成大量界面。图4b表明, 利用纸纤维优越的吸附性能, 碳纳米管很好的包覆于纸纤维上, 使复合材料具有良好的导电性。

图5给出了1#−7#碳纳米管复合纸的表面的SEM图。可以看出, 纤维网状结构为纸纤维, 细碎的粉末状结构为碳纳米管。随着碳纳米管含量的提高样品表面的纸纤维网状结构逐渐被碳纳米管填



满, 碳纳米管覆盖面积增大, 紧密的填充于纤维之间, 串联成网络。当碳纳米管加载量达到60%后样品表面被碳纳米管完全覆盖, 形貌不再有明显变化, 复合材料的导电网络搭建完成, 再提高碳纳米管的含量也不能明显提高其性能。

2.3 碳纳米管-纤维素复合纸的物理参数表征

表2给出了不同碳纳米管加载量的碳纳米管纸的物理参数表征。由于纸张成形面积一定, 材料的质量增加导致复合纸的厚度增加。复合纸电阻变化的主要因素, 是碳纳米管含量的提高, 从表2可以看出, 随着1#-7#复合纸中碳纳米管含量由10%提高到71%, 碳纳米管纸的电阻逐步下降。碳纳米管含量由10%提高到60%时, 试样表面电阻由360.2 Ω/sq降低为4.4 Ω/sq, 电导率由9.92 S/m提高至204.9 S/m。当碳纳米管含量达到60%以上后试样的电阻下降不再明显, 电导率约为215 S/m, 趋于稳定。其原因是, 试样中碳纳米管含量的提高使复合纸中导电网络逐步搭建构成, 碳纳米管纸的电阻大幅下降。而当碳纳米管含量达到60%时试样内部网络结构已经成形, 再提高碳纳米管含量已经不能提高其电导率。这一结果, 与SEM图结果一致。

2.4 碳纳米管-纤维素复合纸电磁屏蔽性能分析

图6给出了不同碳纳米管含量试样在175 MHz–1600 MHz频段的电磁屏蔽性能。图6可以看出, 随着碳纳米管含量的提高碳纳米管纸的屏蔽性能逐渐提高。当碳纳米管含量为10%时碳纳米管纸电磁屏蔽效能约为14dB, 随着碳纳米管含量的提高复合材料的屏蔽性能稳步提高, 当碳纳米管含量到达60%后屏蔽效能提高不再明显, 趋于饱和, 屏蔽效能稳定在45dB, 表现出良好的屏蔽性能。

图7给出了不同碳纳米管加载量对碳纳米管复合纸在1500 MHz频段的屏蔽效能和电导率的影

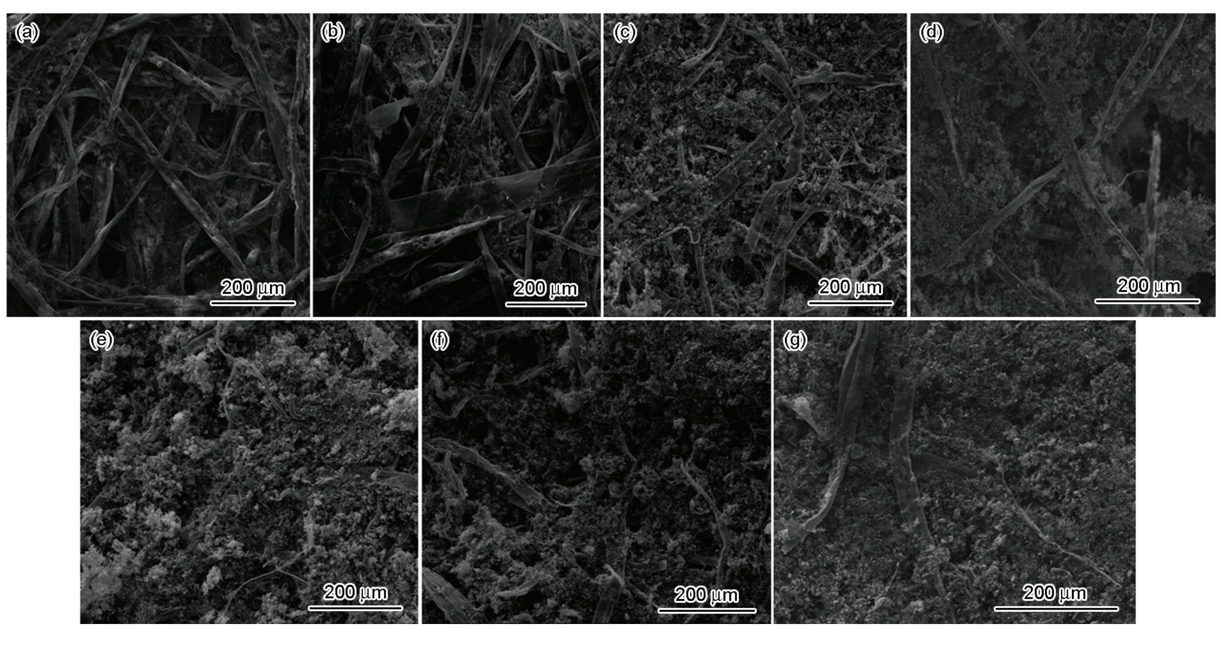


图5 不同碳纳米管加载量碳纳米管纸的表面SEM图

Fig.5 SEM of the surface of CNT papers with different loading of CNTs (a) 10%, (b) 20%, (c) 33%, (d) 50%, (e) 60%, (f) 66%, (g) 71%

表2 不同碳纳米管加载量的碳纳米管纸的物理参数表征

Table 2 Physical characterization of CNT paper with different loading of CNTs

Sample	Mass (g)	Content of CNTs	Thickness (mm)	Surface resistivity (Ω/sq)	Conductivity (S/m)
1#	1.11	10%	0.28	360.2	9.92
2#	1.25	20%	0.44	106.3	18.51
3#	1.5	33%	0.52	25.6	62.5
4#	2	50%	0.64	7.5	133.3
5#	2.5	60%	0.95	4.4	204.9
6#	3	66%	1.38	3.5	213.2
7#	3.5	71%	2.22	2.1	216.3

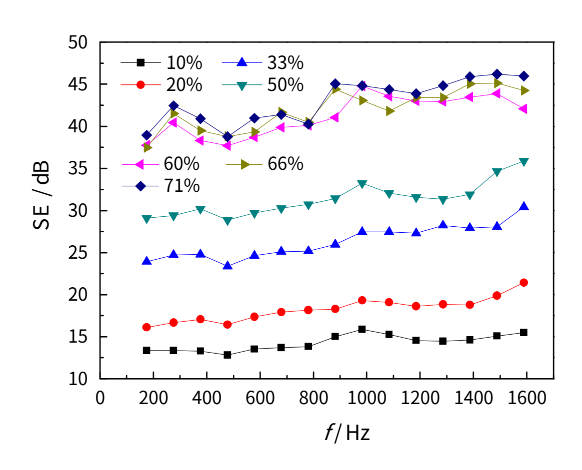


图6 碳纳米管加载量对试样电磁屏蔽效能的影响

Fig.6 EMI shielding effectiveness of samples with different loading of CNTs

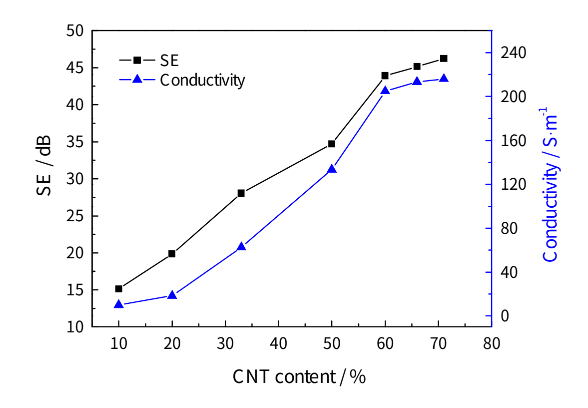


图7 碳纳米管对碳纳米管纸电导率和在1500MHz电磁屏蔽效能的影响

Fig.7 Effect of CNTs content on conductivity and SE in the frequency of 1500MHz of CNT paper

响。图7显示, 碳纳米管纸的电导率和屏蔽效能变化趋势基本一致。随着碳纳米管加载量由10%提高至60%碳纳米管纸的电导率由9.92 S/m提高为204.9 S/m, 屏蔽效能由15dB提高为43dB。当碳纳米管加载量超过60%后碳纳米管纸的电导率和屏蔽效能变化不再明显, 屏蔽效能稳定在45dB。这表明, 试样的屏蔽性能与其电导率有关。

屏蔽效能SE(Shielding Effectiveness)由三部分组成: 反射损耗、多重反射和透射损耗、吸收损耗, 即SE=R+B+A。

当电磁波通过屏蔽体时在屏蔽材料的外表面产生反射称为反射损耗(R), 其余部分射入屏蔽体界面内产生多重反射和透射损耗(B), 屏蔽材料自身的吸波性能可以对电磁波产生吸收损耗(A)[25]。

$$R = 168.2 + \lg\left(\frac{\sigma_r}{f\mu_r}\right)(dB)$$

$$B = 20\lg[1 - e^{-\frac{2t}{\delta}}](\text{dB})$$

$$A = 131.43t\sqrt{f\sigma_r\mu_r}(\text{dB})$$

其中σ_r为屏蔽材料相对电导率, f为电磁波频率, μ_r为屏蔽材料相对磁导率, t为屏蔽材料的厚度, δ为电磁波透过材料的深度。

因为碳纳米管具有较高的电导率和较高的节点损耗角正切, 可依靠介质的电子极化或界面极化产生反射损耗。碳纳米管具有小尺寸效应, 其比表面积很大, 容易产生多重散射。当碳纳米管加载量足够高时碳纳米管纸内部的导电网络更加完整, 导电纸内大量的散射点使电磁波提供了连续反射、透射, 不断衰减, 造成多重反射和透射损耗。因此碳纳米管-纤维素纤维复合材料具有良好的电磁屏蔽能力, 屏蔽效能随着碳纳米管加载量的提高而提高。

同时, 碳纳米管形成的良好三维导电网络能够在交变电磁场下作为电偶极子与入射电磁波产生谐振, 建立起涡流, 从而转化为热量损耗[26], 产生吸收损耗。但是, 碳纳米管量的提高并不能使损耗正切角持续提高, 因为复合材料的电导率的升高导致趋肤效应减小, 吸收损耗不能持续增加。由此, 随着碳纳米管加载量的提高碳纳米管纸的屏蔽性能在提高到一定程度后不再有明显的变化。

综合所述, 碳纳米管-纤维素纤维复合纸以其优越的电磁学性能和三维导电网络结构, 表现出良好的电磁屏蔽性能。随着碳纳米管加载量的提高屏蔽效能不断提高, 达到一定程度后屏蔽效能增长不再明显, 趋于饱和。

3 结　论

1. 因为纸纤维的柔韧性和碳纳米管的良好电磁性能, 碳纳米管-纤维素复合纸材料可形成良好的三维导电网络, 表现出良好的导电和电磁屏蔽性能。

2. 随着碳纳米管纸中碳纳米管加载由10%提高至60%碳纳米管纸性能明显提高, 碳纳米管纸的电导率由9.92 S/m提高为204.9 S/m, 屏蔽效能由15dB提高为43dB。

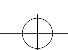
3. 碳纳米管加载量超过60%后碳纳米管纸中的导电网络已构建完全, 电导率和屏蔽效能不再有明显的变化。当碳纳米管加载量提高为71%时碳纳米管纸的电导率为216.3 S/m, 屏蔽效能为45dB左右。

参 考 文 献

1 S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature, **354** (6348), 56(1991)

2 R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Physical properties of carbon nanotubes (Vol. 4), London: Imperial college press (1998)

3 M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M Taylor, V. Chi, F. P. Brooks, S. Wash-



burn , R, Superfine. Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain, Nature, **389**(6651), 582 (1997)

4 T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, T. Thio, Electrical conductivity of individual carbon nanotubes (1996)

5 Y. Saito, S. Uemura, Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources, Carbon, **38**(2), 169(2000)

6 R. H. Baughman, C. X. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, G. G. Wallace, A. Mazzoldi, D. D. Rossi, A. G. Rinzler, O. Jascinski, S. Roth, M. Kertesz, Carbon nanotube actuators, Science, **284**(5418), 1340(1999)

7 R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A.de Heer, Carbon nanotubes--the route toward applications, Science, **297**(5582), 787(2002)

8 Z. K. Tang, L. Zhang, N. Wang, X. X Zhang, G. H. Wen, G. D. Li, J. N. Wang, C. T. Chan, P. Sheng, Superconductivity in 4 angstrom single-walled carbon nanotubes, Science, **292**(5526), (2001)

9 Y. Huang, N. Li, Y. Ma, F. Du, F. Li, X. He, X. Lin, H. Gao, Y. Chen, The influence of single-walled carbon nanotube structure on the electromagnetic interference shielding efficiency of its epoxy composites, Carbon, **45**(8), 1614(2007)

10 P. Saini, V. Choudhary, B. P. Singh, R. B. Mathur, S. K. Dhawan, Polyaniline – MWCNT nanocomposites for microwave absorption and EMI shielding, Materials Chemistry and Physics, **113**(2), 919 (2009)

11 C. Xiang, Y. Pan, J. Guo, Electromagnetic interference shielding effectiveness of multiwalled carbon nanotube reinforced fused silica composites, Ceramics International, **33**(7), 1293(2007)

12 S. M. Yuen, C. C. Ma, M. C. Y. Chuang, K. C. Yu, S. Y. Wu, C. C. Yang, M. H. Wei, Effect of processing method on the shielding effectiveness of electromagnetic interference of MWCNT/PMMA composites, Composites Science and Technology, **68**(3), 963(2008)

13 A. Gupta, V. Choudhary, Electromagnetic interference shielding behavior of poly (trimethylene terephthalate)/multi- walled carbon nanotube composites, Composites Science and Technology, **71**(13), 1563 (2011)

14 ZHAO Yan , DUAN Yuexin , LI Weiwei , LIANG Zhenfang, Radar absorbing property in eight millimetre wave of MWXNTs/ CF/ epoxy composites, Acta Materiae Compositae Sinica, **24**(3), 23(2007)
(肇 研, 段跃新, 李蔚慰, 梁振方, 多壁碳纳米管复合材料在 8 mm 波段的吸波性能, 复合材料学报, **24**(3), 23(2007))

15 R. Che, L. M. Peng, X. F. Duan, Q. Chen, X. L. Liang, Microwave absorption enhancement and complex permittivity and permeability of Fe encapsulated within carbon nanotubes, Advanced Materials, **16**(5), 401(2004)

16 SUN Xiaogang, Effect of carbon nanotube content on the radar absorbing properties of carbon nanotube/resin composites, New Carbon Materials, **22**(4), 375(2008)
(孙晓刚, 碳纳米管加载量对复合材料吸波性能的影响, 新型炭材料, **22**(4), 375(2008))

17 J. H. Johnston, J. Moraes, T. Borrmann, Conducting polymers on paper fibres, Synthetic metals, **153**(1), 65(2005)

18 R. E .Anderson, J. Guan, M. Ricard, G. Dubey, J. Su, G. Lopinski, G. Dorris, O. Bourne, B. Simard, Multifunctional single-walled carbon nanotube- cellulose composite paper, Journal of Materials Chemistry, **20**(12), 2400(2010)

19 S. H. Yoon, H. J. Jin, M. C. Kook, Y. R. Pyun, Electrically conductive bacterial cellulose by incorporation of carbon nanotubes, Biomacromolecules, **7**(4), 1280(2006)

20 T. Oya, T. Ogino, Production of electrically conductive paper by adding carbon nanotubes, Carbon, **46**(1), 169(2008)

21 B. Fugetsu, E. Sano, M .Sunada, Y. Sambongi, T. Shibuya, X. Wang, T. Hiraki, Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding efficiency of carbon nanotube/cellulose composite paper, Carbon, **46**(9), 12562008)

22 M. Imai, K. Akiyama, T. Tanaka, E. Sano, Highly strong and conductive carbon nanotube/cellulose composite paper, Composites Science and Technology, **70**(10), 1564(2010)

23 P. Moilanen, M. Luukkainen, J. Jekkonen, V. Kangas, EMI shielding effects of carbon nanotube cellulose nanocomposite, InElectromagnetic Compatibility (EMC), 2010 IEEE International Symposium on (pp. 198-201), IEEE(2010, July)

24 H. Dai, E. W. Wong, C. M. Lieber, Probing electrical transport in nanomaterials: conductivity of individual carbon nanotubes, Science, **272**(5261), 523(1996)

25 C. C. M. Ma, Y. L. Huang, H. C. Kuan, Y. S. Chiu, Preparation and electromagnetic interference shielding characteristics of novel carbon-nanotube/siloxane/poly-(urea urethane) nanocomposites, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, **43**(4), 345(2005)

26 D. D. L. Chung, Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials, Carbon, **39**(2), 279(2001)

